

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Juli 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/053199 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>2</sup>: A61L 15/60,  
15/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/15376

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Dezember 2001 (28.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10065251.4 29. Dezember 2000 (29.12.2000) DE

(71) Anmelder (nur für US): BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRENZ, Volker  
[DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, 55246 Mainz-Kostheim  
(DE). HERFERT, Norbert [DE/US]; 3204 Trefoil Drive,  
Charlotte, NC 28226-7200 (US). RIEGEL, Ulrich  
[DE/DE]; Steinackerstrasse 6, 60386 Frankfurt (DE).  
VOLZ, William, E. [US/US]; 401 Blue Heron Pointe,  
Suffolk, VA 23435 (US). MAJETTE, Thomas, H.  
[US/US]; 4404 Schoolhouse Path, Portsmouth, VA 23703  
(US). HILL, James, M. [US/US]; 2961 Old Glory Road,  
Virginia Beach, VA 23456 (US).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HYDROGELS COATED WITH STERIC OR ELECTROSTATIC SPACERS

(54) Bezeichnung: HYDROGELE MIT STERISCHEN ODER ELEKTROSTATISCHEN ABSTANDHALTERN BESCHICHTET

(57) Abstract: The invention relates to non-water soluble hydrogels which can swell in water, and which are coated with steric or electrostatic spacers. Before being coated, the hydrogels comprise the following characteristics: absorbency under load (AUL) (0.7 psi) of at least 20 g/g, and gel strength of at least 1600 Pa. The coated hydrogels preferably have the following characteristics: centrifuge retention capacity (CRC) of at least 24 g/g, saline flow conductivity (SFC) of at least  $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ , and free swell rate (FSR) of at least 0.15 g/g s and/or a maximum vortex time of 160 s.

(57) Zusammenfassung: Beschreiben werden nicht wasserlösliche wasserquellfähige Hydrogele, die mit sterischen oder elektrostatistischen Abstandhaltern beschichtet sind, die vor dem Beschichten die folgenden Merkmale aufweisen: - Absorption unter Druck (AUL) (0,7 psi) von mindestens 20 g/g, Gelstärke von mindestens 1600 Pa, wobei die beschichteten Hydrogele vorzugsweise die folgenden Merkmale aufweisen: Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 24 g/g, Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens  $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$  und Free Swell Rate (FSR) von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von maximal 160 s.

WO 02/053199 A1

## HYDROGELE MIT STERISCHEN ODER ELEKTROSTATISCHEN ABSTANDHALTERN BESCHICHTET

5

Die Erfindung betrifft Hydrogele, diese enthaltende wasserabsorbierende Zusammensetzungen, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung in Hygieneartikeln und Verfahren zur Bestimmung geeigneter wasserabsorbierender Zusammensetzungen.

10 In Hygieneartikeln wie Babywindeln oder Damenbinden werden seit längerer Zeit hochquellfähige Hydrogele eingesetzt. Hierdurch konnte das Volumen der Hygieneartikel deutlich vermindert werden.

Der aktuelle Trend im Windelaufbau geht dahin, noch dünnere Konstruktionen mit reduziertem Cellulosefaseranteil und erhöhtem Hydrogelanteil herzustellen. Der Vorteil dünnerer Konstruktionen zeigt sich nicht nur in einem verbessertem Tragekomfort, sondern auch in reduzierten Kosten bei Verpackung und Lagerhaltung. Mit dem Trend zu immer dünner werdenden Windelkonstruktionen hat sich das Anforderungsprofil an die wasserquellbaren hydrophilen Polymeren deutlich verändert. Von entscheidender Bedeutung ist jetzt die Fähigkeit des Hydrogels zur Flüssigkeitsweiterleitung und -verteilung. Aufgrund der höheren Beladung des Hygieneartikels (Polymer pro Flächeneinheit) darf das Polymer im gequollenen Zustand keine Sperrschicht für nachfolgende Flüssigkeit bilden (Gel-Blocking). Gel-Blocking tritt auf, wenn Flüssigkeit die Oberfläche der hochsaugfähigen Hydrogelpartikel benetzt und die äußere Hülle anquillt. Dadurch wird eine Sperrschicht ausgebildet, die eine Diffusion von Flüssigkeiten ins Partikelinnere erschwert und somit zur Leakage führt. Weist das Produkt eine gute Gelpermeabilität und somit gute Transporteigenschaften auf, so kann eine optimale Ausnutzung des gesamten Hygieneartikels gewährleistet werden.

Mit der Zielsetzung größerer Einsatzmengen an hochquellfähigen Hydrogelen wurden durch gezielte Einstellung des Vernetzungsgrades im Ausgangspolymeren und anschließender Nachvernetzung Absorptionsvermögen und Gelstärke optimiert. Verbesserte Gelpermeabilitätswerte können nur dann generiert werden, wenn man eine höhere Vernetzungsdichte im Ausgangspolymer zuläßt. Höhere Vernetzungsdichten bedeuten jedoch gleichzeitig eine Erniedrigung der Absorptionskapazität sowie ein Abfallen der Anquellgeschwindigkeit im Polymer. Dies hat zur Folge, daß man bei gleichzeitiger Erhöhung des Hydrogelanteils im Hygieneartikel zusätzliche Schichten einbringen muß, um ein Leakage

zu verhindern, was wiederum zu voluminösen Hygieneartikeln führt und der eigentlichen Zielsetzung, der Herstellung dünnerer Hygieneprodukte, entgegenwirkt.

Ein möglicher Weg zur Erzielung von verbesserten Transporteigenschaften und Vermeidung des Gel-Blockings ist eine Verschiebung des Korngrößenspektrums zu höheren Werten. Dies führt allerdings zu einer Abnahme der Anquellgeschwindigkeit, da  
5 die Oberfläche des absorbierenden Materials verringert wird. Dieser Umstand ist unerwünscht.

Eine weitere Methode zur Erzielung verbesserter Gelpermeabilität stellt die Oberflächen-  
nachvernetzung dar, die dem Hydrogelkörper im gequollenen Zustand eine höhere  
10 Gelfestigkeit verleiht. Gele mit nur geringer Gelfestigkeit sind unter einem angewandten Druck (Körperdruck) deformierbar, verstopfen Poren in dem Hydrogel / Cellulosefaser-  
Saugkörper und verhindern dadurch eine weitere Flüssigkeitsaufnahme. Da aus obigen  
Gründen eine Erhöhung der Vernetzungsdichte im Ausgangspolymer auszuschließen ist,  
stellt die Oberflächennachvernetzung eine elegante Methode zur Erhöhung der Gel-  
15 festigkeit dar. Durch die Oberflächennachvernetzung steigt die Vernetzungsdichte in der  
Schale der Hydrogelpartikel, wodurch die Absorption unter Druckbelastung (Absorbency  
Under Load AUL) des so generierten Basispolymers auf ein höheres Niveau gehoben wird.  
Während die Absorptionskapazität in der Hydrogelschale sinkt, weist der Kern der Hydro-  
gelpartikel durch das Vorhandensein beweglicher Polymerketten eine im Vergleich zur  
20 Schale verbesserte Absorptionskapazität auf, so daß durch den Schalenaufbau eine  
verbesserte Flüssigkeitsweiterleitung gewährleistet wird.

Nach wie vor trat jedoch bei hohen Einsatzmengen an hochquellfähigen Hydrogelen der  
Effekt des Gel-Blockings in Erscheinung. Als ein wichtiges Kriterium muß daher die  
Fähigkeit zur Flüssigkeitsweiterleitung im gequollenen Zustand betrachtet werden. Nur bei  
25 guter Flüssigkeitsweiterleitung können die tatsächlichen Vorteile der hochquellfähigen  
Hydrogele, nämlich ihr ausgeprägtes Absorptions- und Retentionsvermögen für wäßrige  
Körperflüssigkeiten, voll ausgeschöpft werden. Wichtig ist jedoch der Umstand, daß die  
Flüssigkeitsweiterleitung in dem Zeitraum stattfindet, für den die Einsatzdauer des Hygiene-  
artikels vorgesehen ist. Dabei sollte die volle Absorptionskapazität des Hydrogels ausge-  
30 schöpft werden. Die Fähigkeit eines Hydrogels zur Flüssigkeitsweiterleitung wird in  
Werten der Saline Flow Conductivity (SFC) quantifiziert. Die SFC mißt die Fähigkeit der  
gebildeten Hydrogelschicht zur Flüssigkeitsweiterleitung unter einem gegebenen Druck.  
Man geht dabei davon aus, daß sich die Hydrogelpartikel bei großen Einsatzmengen im  
gequollenen Zustand gegenseitig berühren und so eine geschlossene Absorptionsschicht  
35 ausbilden, innerhalb derer die Flüssigkeitsverteilung stattfindet.

Eine nachträgliche Modifikation der Oberfläche der Basispolymere (oberflächennachvernetzte Ausgangspolymere) ist bekannt.

DE-A-3 523 617 betrifft den Zusatz von feinteiligen amorphen Polykieselsäuren (Silica) zu trockenem Hydrogelpulver im Anschluß an die Oberflächennachvernetzung mit carboxylgruppenreaktiven Vernetzersubstanzen.

Aluminiumsulfat wird nach dem Stand der Technik als alleiniges Vernetzungsmittel oder in Kombination mit einem anderen Vernetzungsmittel bei der Oberflächennachvernetzung eingesetzt.

WO 95/22356 betrifft die Modifizierung von absorbierenden Polymeren mit anderen Polymeren zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften. Bevorzugte Modifikationsmittel sind Polyamine und Polyimine. Die Effekte hinsichtlich SFC sind jedoch nach Tabelle 1 und 2 gering.

WO 95/26209 betrifft absorbierende Strukturen, die mindestens eine Region aufweisen, die 60 – 100 % hochquellfähiges Hydrogel enthält, wobei das hochquellfähige Hydrogel eine SFC von mindestens  $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$  und eine PUP 0.7 psi von mindestens 23 g/g aufweist. In den Beispielen ist erläutert, daß durch Oberflächennachvernetzung entsprechende hochquellfähige Hydrogele erhalten werden können. Wie aus Tabelle 1 und Tabelle 2 hervorgeht, kann durch diese Art der Behandlung eine Steigerung der SFC nur durch eine Abnahme des Gelvolumens erzielt werden, d. h. es besteht ein reziprokes Verhältnis zwischen Retention und Gelpermeabilität.

Die SFC steigt mit ansteigender Korngröße des hochquellfähigen Hydrogels. Mit zunehmender Korngröße nimmt die Oberfläche der hochquellfähigen Hydrogel-Partikel im Vergleich zu ihrem Volumen ab, daraus resultiert eine Abnahme der Anquellgeschwindigkeit. Von den Ergebnissen dieser Versuchsreihe kann daher abgeleitet werden, daß auch die Anquellgeschwindigkeit eine reziproke Abhängigkeit zur SFC zeigt.

Es bestand daher die Aufgabe, hochquellfähige Hydrogele bzw. wasserabsorbierende Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die bei Einsatz im Hygieneartikel über gute Transporteigenschaften, hohe Permeabilität, bei gleichzeitig hohem Endabsorptionsvermögen und hoher Anquellgeschwindigkeit verfügen. Entgegen dem Stand der Technik, bei dem sich hohe Absorptionskapazitäten der Hydrogele, hohe Flüssigkeitstransportleistung und schnelles Anquellvermögen gegenseitig ausschließen, sollen nun neuartige hochquellfähige Hydrogele generiert werden, die die gegensätzlichen Parameter in sich vereinen. Darüber hinaus soll es durch hohe Einsatzmengen der erfindungsgemäßen hochquellfähigen Hydrogele möglich sein, dünne Hygieneartikel herzustellen. Zu diesem

Zweck sollen hochquellfähige Hydrogele generiert werden, die gleichzeitig eine hohe Anquellgeschwindigkeit (Absorptionsrate), hohe Gelpermeabilität und eine hohe Retention aufweisen. Bei der vorhandenen ausgezeichneten Flüssigkeitsverteilung sollte die hohe Gesamtkapazität der erfindungsgemäßen hochquellfähigen Hydrogele in der

5 Absorptionsschicht optimal ausgenutzt werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch nicht wasserlösliche wasserquellfähige Hydrogele, die mit sterischen oder elektrostatischen Abstandhaltern beschichtet sind, wobei die Hydrogele vor dem Beschichten die folgenden Merkmale aufweisen:

- Absorption unter Druck (AUL) (0,7 psi) von mindestens 20 g/g,
- 10 - Gelstärke von mindestens 1600 Pa.

Zudem weisen die beschichteten Hydrogele vorzugsweise die folgenden Merkmale auf:

- Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 24 g/g,
  - Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens  $30 \times 10^{-7}$ , bevorzugt mindestens  $60 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$  und
- 15 - Free Swell Rate (FSR) von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von maximal 160 s.

Der Begriff "wasserabsorbierend" bezieht sich auf Wasser und wäßrige Systeme, die organische und anorganische Verbindungen gelöst enthalten können, insbesondere auf Körperflüssigkeiten wie Urin, Blut oder diese enthaltende Flüssigkeiten.

- 20 Die erfindungsgemäßen Hydrogele und diese enthaltende wasserabsorbierende Zusammensetzungen können zur Herstellung von Hygieneartikeln oder anderen Artikeln, die zur Absorption wässriger Flüssigkeiten dienen, eingesetzt werden. Die Erfindung betrifft damit ferner Hygieneartikel, die eine erfindungsgemäße wasserabsorbierende Zusammensetzung zwischen einem flüssigkeitsdurchlässigen Deckblatt und einem
- 25 flüssigkeitsundurchlässigen Rückblatt enthalten. Die Hygieneartikel können dabei in Form von Windeln, Damenbinden und Inkontinenzprodukten vorliegen.

- Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung des Leistungsprofils von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen durch Erhöhung der Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit der wasserabsorbierenden Zusammensetzungen durch Einsatz
- 30 von nicht wasserlöslichen wasserquellfähigen Hydrogelen, wie sie vorstehend definiert sind.

Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bestimmung von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen mit hoher Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit durch Messung der Absorption unter Druck (AUL) und der Gelstärke für nicht beschichtete Hydrogele und Bestimmung der Zentrifugenretentionskapazität (CRC), Saline  
5 Flow Conductivity (SFC) und Free Swell Rate (FSR) der beschichteten Hydrogele für eine gegebene wasserabsorbierende Zusammensetzung und Bestimmung der wasserabsorbierenden Zusammensetzung, für die die Hydrogele das vorstehend genannte Eigenschaftsspektrum zeigen.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von Hydrogelen, wie sie vorstehend  
10 definiert sind, in Hygieneartikeln oder anderen Artikeln, die zur Absorption wässriger Flüssigkeiten dienen, zur Erhöhung der Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß obige Aufgabenstellung in vollem Umfang  
15 gelöst wird, wenn Basispolymere eingesetzt werden, die eine AUL (0,7 psi) von mindestens 20 g/g, bevorzugt von mindestens 22 g/g, besonders bevorzugt von mindestens 24 g/g, außerordentlich bevorzugt von mindestens 26 g/g, sowie eine Gelstärke von von mindestens 1600 Pa, bevorzugt von mindestens 1800 Pa, besonders bevorzugt von mindestens 2000 Pa aufweisen, deren Oberfläche nachfolgend mit einem sterischen (inerten) bzw. elektrostatischen Abstandshalter gecoatet wird. Durch Basispolymere mit  
20 diesen Eigenschaften wird gewährleistet, daß unter Druckbelastung der Abstandshalter-Effekt nicht durch eine zu leichte Verformbarkeit des Gelpartikels kompensiert wird.

Mittels der Technik der Zugabe sterischer bzw. elektrostatischer Abstandshalter wird die Herstellung von Hygieneartikeln mit hohem Hydrogel-Gehalt innerhalb der Absorptionsschicht ermöglicht. Zudem weisen Hydrogele mit elektrostatischen  
25 Abstandshaltern auch eine verbesserte Anbindung an Cellulose-Fasern auf, da letztere an der Oberfläche schwach negativ geladen sind. Dieser Umstand ist besonders vorteilhaft, da es besagtes Eigenschaftsprofil von Hydrogelen mit elektrostatischen Abstandshaltern und Cellulose-Fasern ermöglicht, eine Absorptionsschicht ohne zusätzliche Hilfsmittel herzustellen, die das Hydrogel innerhalb der Fasermatrix fixieren. Durch die Anbindung an  
30 die Cellulosefasern erfolgt automatisch eine Fixierung des Hydrogelmaterials, so daß es zu keinen unerwünschten Umverteilungen des Hydrogelmaterials, etwa an die Oberfläche des Absorbent cores, kommt.

Die erfindungsgemäßen hochquellfähigen Polymerpartikel zeichnen sich durch hohe Absorptionskapazitäten, verbesserte Flüssigkeitstransportleistung, sowie höhere Anquellgeschwindigkeit aus. Der Hygieneartikel kann aus diesem Grund extrem dünn gestaltet  
35

werden. Durch den erhöhten Anteil an erfindungsgemäßen hochquellfähigen Hydrogelen mit hoher Kapazität werden enorme Absorptionsleistungen ermöglicht, so daß auch das Problem der Leakage umgangen wird. Gleichzeitig wird durch die verbesserte Flüssigkeitsverteilung die hohe Absorptionskapazität voll ausgeschöpft.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung neuartiger hochquellfähiger Hydrogele durch

(1) Vorauswahl hochquellfähiger Basispolymere, die eine AUL (0,7 psi) von mindestens 20 g/g, bevorzugt von mindestens 22 g/g, besonders bevorzugt von mindestens 24 g/g, außerordentlich bevorzugt von mindestens 26 g/g, sowie eine Gelstärke von  
10 mindestens 1600 Pa, bevorzugt von mindestens 1800 Pa, besonders bevorzugt von mindestens 2000 Pa aufweisen.

(2) Nachbehandlung der Oberfläche (Coaten) der nach obigen Kriterien vorausgewählten Basispolymere mit sterischen oder elektrostatischen Abstandhaltern.

Durch Coaten dieser vorausgewählten Hydrogele gelingt es, hochquellfähige Hydrogele  
15 herzustellen, die entgegen dem Stand der Technik gleichzeitig eine hohe Anquellgeschwindigkeit (Absorptionsrate), hohe Gelpermeabilität, und eine hohe Retention aufweisen.

Dementsprechend werden Hydrogele mit folgenden Eigenschaftskombinationen generiert:

20 - CRC größer gleich 24 g/g, bevorzugt größer gleich 26 g/g, mehr bevorzugt größer gleich 28 g/g, noch mehr bevorzugt größer gleich 30 g/g, insbesondere bevorzugt CRC größer gleich 32 g/g und am meisten bevorzugt CRC größer gleich 35 g/g

und

- SFC größer gleich  $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ , vorzugsweise größer gleich  $60 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ ,  
25 bevorzugt größer gleich  $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ , mehr bevorzugt größer gleich  $100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ , noch mehr bevorzugt größer gleich  $120 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ , insbesondere bevorzugt größer gleich  $150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ , außerordentlich bevorzugt größer gleich  $200 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$  am meisten bevorzugt größer gleich  $300 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$

und

30 - Free Swell Rate größer gleich 0,15 g/gs, bevorzugt größer gleich 0,20 g/gs, mehr bevorzugt größer 0,30 g/gs, noch mehr bevorzugt größer gleich 0,50 g/gs, insbesondere bevorzugt größer gleich 0,70 g/gs, am meisten bevorzugt größer gleich 1,00 g/gs

oder

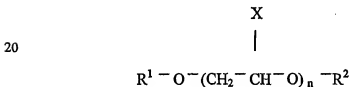
Vortex-Zeit kleiner gleich 160 s, bevorzugt Vortex-Zeit kleiner gleich 120 s, mehr bevorzugt Vortex-Zeit kleiner gleich 90 s, insbesondere bevorzugt Vortex-Zeit kleiner gleich 60 s, am meisten bevorzugt Vortex-Zeit kleiner gleich 30 s.

5

### Wasserquellfähige Hydrogele mit Abstandshaltern

Hydrogel-formende Polymere sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfpf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine geeignete Pfpfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate, Alginat und Carrageenane.

Geeignete Pfpfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Polyamine, Polyamide sowie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel



$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acryl,

X Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  bedeuten bevorzugt Wasserstoff,  $(\text{C}_1 - \text{C}_4)$ -Alkyl,  $(\text{C}_2 - \text{C}_6)$ -Alkenyl oder Phenyl.

Bevorzugt sind als Hydrogel-formende Polymere vernetzte Polymere mit Säuregruppen, die überwiegend in Form ihrer Salze, in der Regel Alkali- oder Ammoniumsalze,



vorliegen. Derartige Polymere quellen bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten besonders stark zu Gelen auf.

- Bevorzugt sind Polymere, die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von säuregruppentragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren oder deren Salzen erhalten werden. Ferner ist es möglich, diese Monomere ohne Vernetzer zu (co)polymerisieren und nachträglich zu vernetzen.

- Solche Säuregruppen tragenden Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>25</sub>-Carbonsäuren oder Anhydride wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Weiterhin kommen monoethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfomethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

- Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropan-sulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, z. B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropan-sulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

- Zur Optimierung von Eigenschaften kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen einzusetzen, die keine Säuregruppen tragen, aber mit den säuregruppentragenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-vinylacetamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbestere von Maleinsäure, z. B. Maleinsäuremonomethylester, N-Vinylactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alko-

len, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atome, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen ( $M_n$ ) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkyldsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert.-Butylstyrol.

Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis. Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere werden der Reaktionsmischung in Mengen zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 20 Gew.-% zugesetzt.

Bevorzugt werden vernetzte Polymere aus Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und aus 0 – 40 Gew.-%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, keine Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

Bevorzugt werden vernetzte Polymere aus monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Carbonsäuren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 25 – 100 % als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.

Als Vernetzer können Verbindungen fungieren, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind  $N,N'$ -Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol diacrylat, Butandiol dimethacrylat, Hexandiol diacrylat, Hexandiol dimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. mehrfach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triäthylamin, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, Tetraäthylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichtes von

- 106 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykoldiglycidylether mit 2 Mol Pentaerythritoltriallylether oder Allylalkohol, und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche
- 5 Vernetzer ein, z. B. N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykol-dimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten; Vinylother von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate
- 10 von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylother.

Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den

15 funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen, der Monomeren zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen. Verwendung finden können z. B. Hydroxyalkylester der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat,

20 Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkyl-

25 aminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden vorzugsweise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Weiterhin kann z. B. auch Glycidyl(meth)acrylat eingesetzt werden.

Weiterhin kommen als Vernetzer Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei

30 funktionelle Gruppen enthalten, die in der Lage sind, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Die hierfür geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d. h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol,

35 Glycerin, Polyglycerin, Triethanolamin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Ethanolamin,

- Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykol-diglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, 5 Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und  $\alpha$ -Methylepifluorhydrin, 10 Polysocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von 15 Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

Die Vernetzer sind in der Reaktionsmischung beispielsweise von 0,001 bis 20 und vorzugsweise von 0,01 bis 14 Gew.-% vorhanden.

- 20 Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wäßrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Als 25 Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxide, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. 30 Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylthylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.- 35 Butylperneohehexanoat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-

- ethylhexyl)peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-(4-tert.-butyl-cyclohexyl)peroxidicarbonat, Dimyristilperoxidicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxineodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodecanoat.
- 5 Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z. B. 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidindihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von
- 10 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise

15 Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyro-sulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen(II)-ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise 3 x

20 10<sup>-6</sup> bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte  $\alpha$ -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um

25 Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylhisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethyl-amino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethyl-

30 sulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-azido-benzyliden)-4-methylcyclohexanon.

35 Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

- Bei der nachträglichen Vernetzung werden Polymere, die durch die Polymerisation der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomere hergestellt wurden und die ein Molekulargewicht größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Säuregruppen reaktive Gruppen aufweisen. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 220 °C erfolgen.

Die geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen, ebenso Beispiele für solche Vernetzer.

- 10 Die Vernetzer werden den säuregruppentragenden Polymeren oder Salzen in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Polymers, zugesetzt.

- Die vernetzten Polymere werden vorzugsweise neutralisiert eingesetzt. Die Neutralisation kann jedoch auch nur teilweise erfolgt sein. Der Neutralisationsgrad beträgt bevorzugt 25 bis 100 %, insbesondere 50 bis 100 %. Als Neutralisationsmittel kommen in Frage: Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden.
- 20 Darüberhinaus sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine einsetzbar.

Als technische Verfahren zur Herstellung dieser Produkte können alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbent eingesetzt werden, wie sie z. B. im Kapitel 3 in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, erläutert sind.

- 25 Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung als sogenannte Gelpolymerisation. Dabei werden 10 bis 70 Gew.-%ige wässrige Lösungen der Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.

- Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 100 °C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.
- 30

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele, z.B. im Temperaturbereich 50 bis 130 °C, vorzugsweise 70 bis 100 °C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

- 5 Bevorzugt werden Hydrogel-formende Polymere, die oberflächennachvernetzt sind. Die Oberflächennachvernetzung kann in an sich bekannter Weise mit getrockneten, gemahlenden und abgesiebten Polymerpartikeln geschehen.

Hierzu werden Verbindungen, die mit den funktionellen Gruppen der Polymere unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Hydrogel-Partikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann 10 wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder Aceton.

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen,
- 15 - Alkoxysilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, 20 Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 200 – 10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
- Kohlsäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Ox-25 azolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
- Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,

- Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4.

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.

Das Aufbringen der Vernetzer-Lösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellerischer, Wirbelschichtmischer und Schugi-Mix. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230 °C, bevorzugt 80 - 190 °C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160 °C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trärgases.

### Sterische Abstandshalter

Als sterische Abstandshalter können inerte Materialien (Pulver), wie beispielsweise Silikate mit Band-, Ketten- oder Blattstruktur (Montmorillonit, Kaolinit, Talk), Zeolithe, Aktivkohlen oder Polykieselsäuren fungieren. Weitere anorganische inerte Abstandshalter sind beispielsweise Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Titandioxid und Eisen(II)-oxid. Als inerte Abstandshalter auf organischer Basis können beispielsweise Polyalkylmethacrylate oder Thermoplaste wie beispielsweise Polyvinylchlorid fungieren. Bevorzugt gelangen Polykieselsäuren zum Einsatz, die je nach Herstellungsart zwischen Fällungskieselsäure und pyrogenen Kieselsäuren unterschieden werden. Beide Varianten sind unter dem Namen AEROSIL® (pyrogene Kieselsäuren) bzw. Silica FK, Sipernat®, Wessalon® (Fällungskieselsäure) kommerziell erhältlich. Auf der Oberfläche der Kieselsäure-Teilchen befinden sich Siloxan- und Silanolgruppen. Zahlenmäßig überwiegen die Siloxangruppen. Sie sind die Ursache für den weitgehend



inerten Charakter dieser synthetischen Kieselsäure. Für unterschiedliche Anwendungen stehen spezielle Kieselsäure-Typen zur Verfügung. So läßt sich beispielsweise durch Zusatz von Silan die Kieselsäure-Oberfläche chemisch modifizieren, so daß aus ursprünglich hydrophiler Kieselsäure hydrophobe Varianten entstehen. Einige Kieselsäure-

5 Typen liegen als Mischoxide, beispielsweise in Abmischung mit Aluminiumoxid vor. Je nach Oberflächenbeschaffenheit der Primärteilchen kann die Abstandshalterfunktion gesteuert werden. Pyrogene Kieselsäure (z. B. AEROSIL®) ist in Kornfraktionen von 7 bis 40 nm verfügbar.

Silica unter dem Handelsnamen Silica FK, Sipernat®, Wessalon® kann als Pulver der

10 Kornfraktion 5 bis 100 µm und einer spezifischen Oberfläche von 50 - 450 m<sup>2</sup>/g bezogen werden.

Für die Verwendung als sterischer Abstandshalter beträgt die Partikelgröße der inerten Pulver bevorzugt mindestens 1 µm, mehr bevorzugt mindestens 4 µm, besonders bevorzugt mindestens 20 µm und außerordentlich bevorzugt mindestens 50 µm.

15 Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Fällungskieselsäuren.

Generell ist die Handhabung inerner Silica-Typen physiologisch unbedenklich. Dieser Umstand erlaubt einen bedenkenlosen Einsatz von Materialien dieser Art im Hygieneartikel.

Die Herstellung der mit inertem Abstandshaltermaterial gecoateten Basispolymere kann

20 durch Aufbringen der inerten Abstandshalter in einem wäßrigen oder wassermischbarem Medium oder aber durch Aufbringen der inerten Abstandshalter in Pulverform auf pulverförmiges Basispolymermaterial erfolgen. Die Applikation der wäßrigen bzw. wassermischbaren Medien erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf trockenes Polymerpulver. In einer besonders bevorzugten Herstellungsvariante werden reine Pulver /

25 Pulver-Mischungen aus pulverförmigem inerten Abstandshaltermaterial und Basispolymer hergestellt. Das inerte Abstandshaltermaterial wird zu einem Anteil von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gecoateten Hydrogels, auf die Oberfläche des Basispolymers aufgebracht.

### 30 **Elektrostatische Abstandshalter**

Als elektrostatische Abstandshalter können kationische Komponenten zugesetzt werden.

Generell ist es möglich, zum Zweck der elektrostatischen Abstoßung kationische Polymere zuzusetzen. Dies gelingt beispielsweise mit Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polyaminen wie Polyalkylenpolyaminen, kationischen Derivaten von Polyacrylamiden, Polyethylenimin, polyquartären Aminen, wie z. B. Kondensationsprodukte aus

5 Hexamethyldiamin, Dimethylamin und Epichlorhydrin, Kondensationsprodukte aus Dimethylamin und Epichlorhydrin, Copolymerisate aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid, Copolymerisate aus Acrylamid und  $\beta$ -Methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid, Hydroxycellulose umgesetzt mit Epichlorhydrin, dann quaternisiert mit Trimethylamin, Homopolymerisate von Di-

10 allyldimethylammoniumchlorid oder Additionsprodukte von Epichlorhydrin an Amidoamine. Polyquartäre Amine können des weiteren auch durch Umsetzung von Dimethylsulfat mit Polymeren, wie Polyethylenimin, Copolymeren von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat oder Copolymeren von Ethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat synthetisiert werden. Die polyquartären Amine sind in einem

15 breiten Molekulargewichtsbereich verfügbar.

Elektrostatische Abstandhalter werden auch generiert durch Aufbringen einer vernetzten, kationischen Hülle, entweder durch Regenzien, die mit sich selbst ein Netzwerk bilden können wie z. B. Additionsprodukte von Epichlorhydrin an Polyamidoamine, oder durch den Auftrag von kationischen Polymeren, die mit einem zugesetzten Vernetzer reagieren

20 können, z. B. Polyamine oder Polyimine in Kombination mit Polyepoxiden, multifunktionellen Estern, multifunktionellen Säuren oder multifunktionellen (Meth)acrylaten. Zum Einsatz gelangen können alle multifunktionellen Amine mit primären oder sekundären Amino-Gruppen wie z.B.: Polyethylenimin, Polyallylamin, Polylysin, bevorzugt Polyvinylamin. Weitere Beispiele für Polyamine sind Ethyldiamin,

25 Diethylen-triamin, Triethylen-tetramin, Tetraethylen-pentamin, Pentaethylen-hexamin und Polyethylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000.

Elektrostatische Abstandhalter können auch durch Zusatz von Lösungen zwei- oder mehrwertiger Metallsalz-Lösungen aufgebracht werden. Beispiele für zwei- oder mehrwertige Metall-Kationen sind  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+/3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{+2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ , und  $Au^{+3+}$ , bevorzugte Metall-Kationen sind  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  und  $La^{3+}$ , und besonders bevorzugte Metall-Kationen sind  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  und  $Zr^{4+}$ . Die Metall-Kationen können sowohl allein als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Von den genannten Metall-Kationen sind alle Metallsalze geeignet, die eine ausreichende Löslichkeit in dem zu verwendenden Lösungsmittel be-

30 sitzen. Besonders geeignet sind Metallsalze mit schwach komplexierenden Anionen wie zum Beispiel Chlorid, Nitrat und Sulfat. Als Lösungsmittel für die Metallsalze können Wasser, Alkohole, DMF, DMSO sowie Mischungen dieser Komponenten eingesetzt

35

werden. Besonders bevorzugt sind Wasser und Wasser/Alkohol-Mischungen wie zum Beispiel Wasser/Methanol oder Wasser/1,2-Propandiol.

Im Herstellungsverfahren können die elektrostatischen Abstandshalter wie im Falle der inerten Abstandshalter durch Aufbringen in einem wäßrigen oder wassermischbarem Medium appliziert werden. Dies ist die bevorzugte Herstellungsvariante beim Zusatz von Metallsalzen. Kationische Polymere werden durch Aufbringen einer wässrigen Lösung oder in einem wassermischbaren Lösungsmittel, gegebenenfalls auch als Dispersion, oder aber durch Aufbringen in Pulverform auf pulverförmiges Basispolymermaterial appliziert. Die Applikation der wäßrigen bzw. wassermischbaren Medien erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf trockenes Polymerpulver. Das Polymerpulver kann anschließend gegebenenfalls getrocknet werden. Die Trocknung der gecoateten Basispolymere erfolgt hierbei ausschließlich bei Temperaturen von maximal 100 °C. Werden höhere Temperaturen eingesetzt, kann es zur Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen der Polyamin-Komponente und Polycarboxylat kommen, die unter allen Umständen vermieden werden sollte, um durch die dadurch bewirkte zusätzliche Vernetzung die Kapazität des Produktes nicht zu stark zu erniedrigen. Aus diesem Grund ist bei Coating mit Polyaminen bevorzugt kein Temperschnitt vorgesehen. Bei Zusatz eines zusätzlichen Vernetzungsmittels sind die Temperbedingungen so gewählt, daß lediglich die Polyamin-Coating-Schicht vernetzt wird, nicht aber das darunterliegende Polycarboxylat.

Die kationischen Abstandshalter werden zu einem Anteil von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gecoateten Hydrogels, auf die Oberfläche des Basispolymers aufgebracht.

Die genannten Hydrogele zeichnen sich durch ein hohes Aufnahmevermögen für Wasser und wäßrige Lösungen aus, und finden daher bevorzugt Anwendung als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln.

Die wasserquellfähigen Hydrogele können in Verbindung mit einem Trägermaterial für die Hydrogele vorliegen, vorzugsweise als Partikel in einer Polymerfasermatrix oder einen offenporigen Polymerschäum eingebettet vorliegen, an einem flächigen Trägermaterial fixiert sein oder als Partikel in aus einem Trägermaterial gebildeten Kammern vorliegen. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der wasserabsorbierenden Zusammensetzungen durch

- Herstellen der wasserquellfähigen Hydrogele,

- gegebenenfalls Beschichten der Hydrogele mit einem sterischen oder elektrostatischen Abstandhalter und
- Einbringen der Hydrogele in eine Polymerfasermatrix oder offenporigen Polymerschäum oder in aus einem Trägermaterial gebildete Kammer oder Fixieren an einem flächigen Trägermaterial.

Die aus den erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Zusammensetzungen herstellbaren Hygieneartikel sind an sich bekannt und beschrieben. Es handelt sich vorzugsweise um Windeln, Damenbinden und Inkontinenzprodukte wie Inkontinenzeinlagen. Der Aufbau entsprechender Produkte ist bekannt.

## 10 Beschreibung der Testmethoden

### Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden  $0.2000 \pm 0.0050$  g getrocknetes Hydrogel (Kornfraktion  $106 - 850 \mu\text{m}$ ) in einem  $60 \times 85$  mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in einen Überschuss von 0.9 Gew.-%igen Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g Polymerpulver). Anschließend wird der Teebeutel 3 Minuten lang bei 250 g zentrifugiert. Die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen des zentrifugierten Teebeutels.

### 20 Absorption unter Druck (AUL Absorbency Under Load) (0.7 psi)

Die Meßzelle zur Bestimmung der AUL 0.7 psi stellt ein Plexiglas-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm dar, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von  $36 \mu\text{m}$  besitzt. Zu der Meßzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte in die Meßzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und das Gewicht betragen zusammen 1345 g. Zur Durchführung der Bestimmung der AUL 0.7 psi wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte ermittelt und als  $W_0$  notiert. Dann werden  $0,900 \pm 0.005$  g Hydrogel-formendes Polymer (Korngrößenverteilung  $150 - 800 \mu\text{m}$ ) in den Plexiglas-Zylinder eingewogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden verteilt. Anschließend wird die Plastikplatte vorsichtig in den Plexiglas-Zylinder hineingelegt und die gesamte Einheit gewogen; das Gewicht wird als  $W_a$  notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastikplatte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte der Petrischale mit einem

- Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 30 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von 120 mm und einer Porosität 0 gelegt und soviel 0.9 Gew.%ige Natriumchloridlösung eingefüllt, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne daß die Oberfläche der Filterplatte benetzt wird. Anschließend wird ein rundes Filterpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße  $< 20 \mu\text{m}$  (S&S 589 Schwarzband von Schleicher & Schüll) auf die keramische Platte gelegt. Der Hydrogel-formendes Polymer enthaltende Plexiglas-Zylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belassen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petrischale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Gewicht aus dem Plexiglas-Zylinder entfernt. Der gequollene Hydrogel enthaltende Plexiglas-Zylinder wird zusammen mit der Plastikplatte ausgewogen und das Gewicht als  $W_b$  notiert.

Die Absorption unter Druck (AUL) wird wie folgt berechnet:

$$\text{AUL } 0.7 \text{ psi [g/g]} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

#### 15 Free Swell Rate (FSR)

- Zur Bestimmung der Free Swell Rate werden 1,00 g ( $W_H$ ) Hydrogel gleichmäßig auf dem Boden einer Plastikschele mit einem runden Boden von ca. 6 cm ausgebreitet. Die Plastikschele hat eine Höhe von ca. 2,5 cm und besitzt eine quadratische Öffnung von ca. 7,5 cm x 7,5 cm. Mit Hilfe eines Trichters werden nun 20 g ( $W_U$ ) einer synthetischen Harnersatzlösung, herstellbar durch Auflösen von 2,0 g KCl, 2,0 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,85 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 0,15 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 0,19 g  $\text{CaCl}_2$  und 0,23 g  $\text{MgCl}_2$  in 1 Liter destilliertem Wasser, in das Zentrum der Plastikschele zugegeben. Sobald die Flüssigkeit Kontakt mit dem Hydrogel hat, wird die Zeitmessung begonnen und erst dann gestoppt, wenn das Hydrogel die gesamte Flüssigkeit vollständig aufgenommen hat, d. h. bis keine freie Flüssigkeit mehr zu erkennen ist. Diese Zeit wird als  $t_A$  notiert. Die Free Swell Rate berechnet sich dann gemäß

$$\text{FSR} = W_U / (W_H \times t_A)$$

#### Saline Flow Conductivity (SFC)

- 30 Die Testmethode zur Bestimmung der SFC ist beschrieben in WO 95/26209.

### Vortex-Test

- In ein 100 ml-Becherglas werden 50 ml 0,9 Gew.-%ige NaCl-Lösung vorgelegt und unter Rühren bei 600 Upm mittels eines Magnetrührers 2,00 g Hydrogel schnell so zugegeben, daß ein Klumpen vermieden wird. Es wird die Zeit in Sekunden gemessen, bis der durch das Rühren entstehende Wirbel (engl. = vortex) der Flüssigkeit geschlossen und eine glatte Oberfläche entstanden ist.

### Gelstärke

- Die rheologischen Untersuchungen zur Erfassung der Gelstärke werden am Controlled Stress-Rheometer CSL 100 von Carrimed durchgeführt. Alle Messungen erfolgen bei Raumtemperatur.

- Herstellung der Proben: Die Messungen werden an Hydrogelpartikeln der Siebfraction 300 - 400 µm durchgeführt, die zuvor 1 Stunde lang im Verhältnis 1 : 60 in 0,9 Gew.-%iger NaCl-Lösung vorgequollen wurden. Zur Herstellung der zu vermessenden Proben wird die NaCl-Lösung in 100 ml - Bechergläsern vorgelegt, und unter Rühren (Magnetrührer) die trockenen Hydrogelpartikel langsam so zugegeben, daß keine Klumpenbildung erfolgt. Der Rührfisch wird anschließend entnommen, das Becherglas mit einer Folie verschlossen und in diesem Zustand 1 Stunde zur Quellung bei Raumtemperatur beiseite gestellt. Zur Wahrung der gleichen Bedingungen vor Ablauf der Messung muß diese Herstellungsvorschrift exakt eingehalten werden, da die rheologische Messung ansonsten beeinträchtigt wird und es zur Verfälschung der Meßergebnisse kommt.

- Durchführung der Messung: Die Ermittlung der Gelstärke wird über den Oszillationsmodus am CS-Rheometer von Carrimed unter Einsatz einer Platte-Platte-Geometrie (Durchmesser 6 cm) durchgeführt. Um den Slip-Effekt zu vermeiden, werden zu diesem Zweck sandgestrahlte Plattensysteme verwendet. Die Probe wird auf dem Plattenteller vorgelegt und die Rampe wird langsam angehoben, um ein langsames Spaltschließen zu ermöglichen. Der Meßspalt beträgt 1 mm und muß unbedingt vollständig mit Probenmaterial gefüllt sein. Die Gelstärke bezeichnet den Elastizitätsmodul des definiert vorgequollenen Hydrogels und wird analog zu diesem im linear viskoelastischen Bereich der Probe gemessen, der in einem Vorversuch an derselben Probe ermittelt wird. Zur anschließenden Bestimmung der Gelstärke wird im Oszillationsmodus bei konstanter Frequenz (1 Hz) das angelegte Drehmoment innerhalb des linear viskoelastischen Bereiches schrittweise erhöht (Torque-Sweep, Drehmomentverlauf). Bei vorliegendem

elastischen Verhalten wird als Meßkurve eine Gerade erhalten, die die Gelstärke als Stoffkonstante des elastischen Festkörpers quantifiziert.

Bei den vorliegenden Meßwerten handelt es sich um Mittelwerte (Zahlenmittel) aus 3 Versuchsreihen.

- 5 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

### Beispiele

#### Beispiel 1:

- In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 3600 g E-Wasser und 1400 g Acrylsäure vorgelegt.
- 10 Nun erfolgt Zugabe von 4,0 g Tetraallyloxyethan und 5,0 g Allylmethacrylat. Bei einer Temperatur von 4 °C werden die Initiatoren, bestehend aus 2,2 g 2,2'-Azobisamidinopropandihydrochlorid, gelöst in 20 g E-Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g E-Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g E-Wasser, nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehengelassen, wobei
- 15 durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 90 °C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert, durch Zugabe von 50 Gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,0 eingestellt. Das Gel wird dann getrocknet, gemahlen und auf eine Korngrößenverteilung von 100 – 850 µm abgesiebt. 1 kg dieses getrockneten Hydrogels wird in einem Pflugscharmischer mit einer
- 20 Lösung bestehend aus 60 g E-Wasser, 40 g i-Propanol und 1,0 g Ethylenglykoldiglycidylether besprüht und anschließend für 60 Minuten bei 140 °C getempert. Das vorliegend beschriebene Produkt zeigt folgende Eigenschaften:

	CRC	=	28,4 g/g
25	AUL 0.7 psi	=	25,1 g/g
	Gelstärke	=	2350 Pa
	SFC	=	$35 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$

Beispiel 2:

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 30 l werden 14340 g E-Wasser und 42 g Sorbitoltriallylether vorgelegt, 3700 g Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam 5990 g Acrylsäure so  
 5 zudosiert, daß ein Übersäumen der Reaktionslösung vermieden wird, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 3 – 5 °C abkühlt. Bei einer Temperatur von 4 °C werden die Initiatoren, 6,0 g 2,2'-Azobisamidinopropandihydrochlorid, gelöst in 60 g E-Wasser, 12 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 450 g E-Wasser, sowie 1,2 g Ascorbinsäure, gelöst in 50 g E-Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin  
 10 ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 85 °C ansteigt, ein Gel entsteht. Dieses wird anschließend in einen Kneter überführt und durch Zugabe von 50 Gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,2 eingestellt. Das zerkleinerte Gel wird dann im Luftstrom bei 170 °C getrocknet, gemahlen und auf eine Korngrößenverteilung von 100 – 850 µm abgesiebt. 1  
 15 kg dieses Produktes wurde in einem Pflugschermischer mit einer Lösung von 2 g RETEN 204 LS (Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Addukt der Fa. Hercules), 30 g E-Wasser und 30 g 1,2-Propandiol besprüht und anschließend 60 Minuten lang bei 150 °C getempert. Es wurden folgende Eigenschaften gemessen:

20	CRC	=	32,3 g/g
	AUL 0.7 psi	=	26,4 g/g
	Gelstärke	=	1975 Pa
	SFC	=	$25 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$

Beispiel 3:

25 In einen mittels Vakuumpumpe auf 980 mbar absolut evakuierten Laborkneter mit einem Arbeitsvolumen von 2 l ( WERNER + PFLEIDERER ) wird eine zuvor separat hergestellte, auf ca. 25 °C abgekühlte und durch Einleiten von Stickstoff inertisierte Monomerlösung eingesaugt. Die Monomerlösung setzt sich wie folgt zusammen: 825,5 g VE-Wasser, 431 g Acrylsäure, 335 g NaOH 50%ig, 4,5 g "Ethoxyliertes  
 30 Trimethylolpropantriacyrylat" ( SR 9035 Oligomer von SARTOMER ) und 1,5 g Pentaerythritoltriallylether (P-30 der Firma Daiso). Zur besseren Inertisierung wird der Kneter evakuiert und anschließend mit Stickstoff belüftet. Dieser Vorgang wird 3x wiederholt. Anschließend wird eine Lösung aus 1,2 g Natriumpersulfat, gelöst in 6,8 g VE-Wasser und nach weiteren 30 Sekunden eine weitere Lösung, bestehend aus 0,024 g  
 35 Ascorbinsäure, gelöst in 4,8 g VE-Wasser eingesaugt. Es wird mit Stickstoff gespült. Ein



auf 75 °C vorgeheizter Mantelheizkreislauf ( Bypass ) wird auf den Knetermantel umgestellt, die Rührerdrehzahl auf 96 UpM erhöht. Nach einsetzender Polymerisation und Erreichen von  $T_{\max}$  wird der Mantelheizkreislauf wieder auf Bypass umgestellt und 15 Minuten ohne Heizung/Kühlung nachpolymerisiert, anschließend gekühlt, das Produkt ausgetragen. und die entstandenen Gelpartikel bei Temperaturen über 100°C getrocknet, gemahlen und auf eine Korngrößenverteilung von 100 – 850 µm abgesiebt. 500 g dieses Produktes wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung von 2 g 2-Oxazolidinon 25 g E-Wasser und 10 g 1,2-Propandiol besprüht und anschließend 70 Minuten lang bei 185 °C getempert. Es wurden folgende Eigenschaften gemessen:

CRC	=	26,3 g/g
AUL 0.7 psi	=	23,8 g/g
Gelstärke	=	2680 Pa
SFC	=	$50 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$

#### Beispiel 4:

1000 g des Polymers aus Beispiel 1 wurde in einem Pflugscharmischer 15 Minuten lang mit 10 g Sipernat D 17 (hydrophobe Fällungskieselsäure, Handelsprodukt der Degussa AG, mittlere Teilchengröße 10 µm) gemischt. Das so beschichtete Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

CRC	=	28,9 g/g
SFC	=	$115 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Vortex time	=	80 s

#### Beispiel 5:

1000 g des Polymers aus Beispiel 1 wurde in einem Pflugscharmischer mit 50 g einer Lösung, bestehend aus 90 Gewichtsteilen entionisiertem Wasser und 10 Gewichtsteilen Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), besprüht und anschließend wurde 30 Minuten nachgemischt. Das so erhaltene Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

CRC	=	27,2 g/g
SFC	=	$160 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Free Swell rate	=	0,25 g/gs

Beispiel 6:

1000 g des Polymers aus Beispiel 1 wurde in einem Pflugscharmischer 15 Minuten lang mit 8 g Sipernat 22 (hydrophile Fällungskieselsäure, Handelsprodukt der Degussa AG, mittlere Teilchengröße 100 µm) gemischt. Das so beschichtete Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

CRC	=	29,5 g/g
SFC	=	$100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Free Swell Rate	=	0,56 g/gs

Beispiel 7:

1000 g des Polymers aus Beispiel 2 wurde in einem Pflugscharmischer 15 Minuten lang mit 10 g Kieselsäure FK 320 (hydrophile Fällungskieselsäure, Handelsprodukt der Degussa AG, mittlere Teilchengröße 15 µm) gemischt. Das so beschichtete Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

CRC	=	32,6 g/g
SFC	=	$95 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Vortex time	=	58 s

Beispiel 8:

1000 g des Polymers aus Beispiel 2 wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung, bestehend aus 40 g entionisiertem Wasser, 20 g Polymin G 100-Lösung und 0,5 g SPAN 20, besprüht und anschließend wurde 20 Minuten nachgemischt. Das so erhaltene Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

CRC	=	35,4 g/g
SFC	=	$90 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Vortex time	=	45 s

Beispiel 9:

1000 g des Polymers aus Beispiel 3 wurde in einem Pflugscharmischer 15 Minuten lang mit 10 g Sipernat D 17 gemischt. Das so beschichtete Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

CRC	=	25,8 g/g
SFC	=	$210 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Vortex time	=	105 s

5

Beispiel 10:

1000 g des Polymers aus Beispiel 3 wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung, bestehend aus 50 g entionisiertem Wasser, 10 g Polyvinylamin (K-Wert 88), 0,1 g Ethylenglykoldiglycidylether und 0,5 g SPAN 20, besprüht und anschließend wurde 20 Minuten nachgemischt. Nach Temperung im Labortrockenschrank bei 80 °C für 1 Stunde weist das Produkt folgende Eigenschaften auf:

10

CRC	=	25,6 g/g
SFC	=	$330 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Vortex time	=	20 s

15

Vergleichsbeispiel 1:

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 3600 g E-Wasser und 1400 g Acrylsäure vorgelegt. Nun erfolgt Zugabe von 14 g Tetraallylammoniumchlorid. Bei einer Temperatur von 4 °C werden die Initiatoren, bestehend aus 2,2 g 2,2'-Azobisamidino-propandihydrochlorid, gelöst in 20 g E-Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g E-Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g E-Wasser, nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 90 °C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert, durch Zugabe von 50 Gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,0 eingestellt. Das Gel wird dann getrocknet, gemahlen und auf eine Korngrößenverteilung von 100 – 850 µm abgesiebt. 1 kg dieses getrockneten Hydrogels wird in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung bestehend aus 40 g E-Wasser, 40 g i-Propanol und 0,5 g Ethylenglykoldiglycidylether besprüht und anschließend für 60 Minuten bei 140 °C getempert. Das vorliegend beschriebene Produkt zeigt folgende Eigenschaften:

20

25

30

CRC	=	36,2 g/g
AUL 0.7 psi	=	25,9 g/g
Gelstärke	=	1580 Pa
SFC	=	$8 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$

35

Vergleichsbeispiel 2:

In einen mittels Vakuumpumpe auf 980 mbar absolut evakuierten Laborkneter mit einem Arbeitsvolumen von 2 l ( WERNER + PFLEIDERER ) wird eine zuvor separat  
 5 hergestellte, auf ca. 25 °C abgekühlte und durch Einleiten von Stickstoff inertisierte Monomerlösung eingesaugt. Die Monomerlösung setzt sich wie folgt zusammen: 825,5 g VE-Wasser, 431 g Acrylsäure, 335 g NaOH 50%ig, 3,0 g Methylenbisacrylamid. Zur besseren Inertisierung wird der Kneter evakuiert und anschließend mit Stickstoff belüftet. Dieser Vorgang wird 3x wiederholt. Anschließend wird eine Lösung aus 1,2 g  
 10 Natriumpersulfat, gelöst in 6,8 g VE-Wasser und nach weiteren 30 Sekunden eine weitere Lösung, bestehend aus 0,024 g Ascorbinsäure, gelöst in 4,8 g VE-Wasser eingesaugt. Es wird mit Stickstoff gespült. Ein auf 75 °C vorgeheizter Mantelheizkreislauf ( Bypass ) wird auf den Knetermantel umgestellt, die Rührerdrehzahl auf 96 UpM erhöht. Nach einsetzender Polymerisation und Erreichen von  $T_{max}$  wird der Mantelheizkreislauf wieder  
 15 auf Bypass umgestellt und 15 Minuten ohne Heizung/Kühlung nachpolymerisiert, anschließend gekühlt, das Produkt ausgetragen. und die entstandenen Gelpartikel bei Temperaturen über 100°C getrocknet, gemahlen und auf eine Korngrößenverteilung von 100 – 850 µm abgesiebt. Es wurden folgende Eigenschaften gemessen:

20	CRC	=	29,4 g/g
	AUL 0.7 psi	=	15,8 g/g
	Gelstärke	=	1920 Pa
	SFC	=	$5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$

25 Vergleichsbeispiel 3:

1000 g des Polymers aus Vergleichsbeispiel 1 wurde in einem Pflugscharmischer 15 Minuten lang mit 10 g Sipernat D 17 (hydrophobe Fällungskieselsäure, Handelsprodukt der Degussa AG, mittlere Teilchengröße 10 µm) gemischt. Das so beschichtete Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

30	CRC	=	35,8 g/g
	SFC	=	$11 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$
	Vortex time	=	85 s

Vergleichsbeispiel 4:

1000 g des Polymers aus Vergleichsbeispiel 1 wurde in einem Pflugscharmischer mit 50 g einer Lösung, bestehend aus 90 Gewichtsteilen entionisiertem Wasser und 10 Gewichtsteilen Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), besprüht und anschließend wurde 30 Minuten nachgemischt. Das so erhaltene Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

CRC	=	34,6 g/g
SFC	=	$9 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Free Swell rate	=	0,48 g/gs

Vergleichsbeispiel 5:

1000 g des Polymers aus Vergleichsbeispiel 2 wurde in einem Pflugscharmischer 15 Minuten lang mit 10 g Sipernat D 17 gemischt. Das so beschichtete Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

CRC	=	29,7 g/g
SFC	=	$6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Vortex time	=	78 s

Vergleichsbeispiel 6:

1000 g des Polymers aus Vergleichsbeispiel 2 wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung, bestehend aus 50 g entionisiertem Wasser, 10 g Polyvinylamin (K-Wert 88), 0,1 g Ethylenglykoldiglycidylether und 0,5 g SPAN 20, besprüht und anschließend wurde 20 Minuten nachgemischt. Nach Temperung im Labortrockenschrank bei 80 °C für 1 Stunde weist das Produkt folgende Eigenschaften auf:

CRC	=	27,8 g/g
SFC	=	$15 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Vortex time	=	35 s

Vergleichsbeispiel 7:

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 30 l werden 14340 g E-Wasser und 42 g Sorbitoltriallylether vorgelegt, 3700 g Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam 5990 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Übersäumen der Reaktionslösung vermieden wird, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 3 – 5 °C abkühlt. Bei einer Temperatur von 4 °C werden die

Initiatoren, 6,0 g 2,2'-Azobisisamidinopropanndihydrochlorid, gelöst in 60 g E-Wasser, 12 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 450 g E-Wasser, sowie 1,2 g Ascorbinsäure, gelöst in 50 g E-Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf  
 5 die Temperatur bis auf ca. 85 °C ansteigt, ein Gel entsteht. Dieses wird anschließend in einen Knetter überführt und durch Zugabe von 50 Gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,2 eingestellt. Das zerkleinerte Gel wird dann im Luftstrom bei 170 °C getrocknet, gemahlen, auf eine Korngrößenverteilung von 100 – 850 µm abgesiebt und mit 1,0 Gew.-% Aerosil 200 homogen vermischt (pyrogene Kieselsäure, Handelsprodukt der  
 10 Degussa AG, mittlere Primärteilchengröße 12 nm). 1 kg dieses Produktes wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung von 2 g RETEN 204 LS (Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Addukt der Fa. Hercules), 30 g E-Wasser und 30 g 1,2-Propandiol besprüht und anschließend 60 Minuten lang bei 150 °C getempert. Es wurden folgende Eigenschaften gemessen:

CRC	=	31,8 g/g
SFC	=	$25 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$
Vortex time	=	65 s

#### 20 Vergleichsbeispiel 8:

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 30 l werden 14340 g E-Wasser und 42 g Sorbitoltriallylether vorgelegt, 3700 g Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam 5990 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Übersäumen der Reaktionslösung vermieden wird, wobei sich diese  
 25 auf eine Temperatur von ca. 3 – 5 °C abkühlt. Bei einer Temperatur von 4 °C werden die Initiatoren, 6,0 g 2,2'-Azobisisamidinopropanndihydrochlorid, gelöst in 60 g E-Wasser, 12 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 450 g E-Wasser, sowie 1,2 g Ascorbinsäure, gelöst in 50 g E-Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf  
 30 die Temperatur bis auf ca. 85 °C ansteigt, ein Gel entsteht. Dieses wird anschließend in einen Knetter überführt und durch Zugabe von 50 Gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,2 eingestellt. Das zerkleinerte Gel wird dann im Luftstrom bei 170 °C getrocknet, gemahlen, und auf eine Korngrößenverteilung von 100 – 850 µm abgesiebt. 1 kg dieses Produktes wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung von 2 g RETEN  
 35 204 LS (Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Addukt der Fa. Hercules), 5 g Aluminiumsulfat

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 30 g E-Wasser und 30 g 1,2-Propandiol besprüht und anschließend 60 Minuten lang bei 150 °C getempert. Es wurden folgende Eigenschaften gemessen:

CRC = 31,5 g/g

5 SFC =  $24 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$

Vortex time = 73 s

10

15

20

25

30

35

## Patentansprüche

1. Nicht wasserlösliche wasserquellfähige Hydrogele, die mit sterischen oder  
5 elektrostatischen Abstandhaltern beschichtet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrogele vor dem Beschichten die folgenden Merkmale aufweisen:
  - Absorption unter Druck (AUL) (0,7 psi) von mindestens 20 g/g,
  - Gelstärke von mindestens 1600 Pa.
- 10 2. Hydrogele nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Hydrogele die folgenden Merkmale aufweisen:
  - Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 24 g/g,
  - 15 - Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens  $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$  und
  - Free Swell Rate (FSR) von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von maximal 160 s.
- 20 3. Hydrogele nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die sterischen Abstandhalter ausgewählt sind aus Bentoniten, Zeolithen, Aktivkohlen und Polykieselsäuren.
4. Hydrogele nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als  
25 elektrostatische Abstandhalter kationische Polymere eingesetzt werden.
5. Hydrogele nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die sterischen Abstandhalter in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten Hydrogele, auf die Oberfläche des Hydrogels  
30 aufgebracht sind.
6. Wasserabsorbierende Zusammensetzung, enthaltend nicht wasserlösliche wasserquellfähige Hydrogele gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Wasserabsorbierende Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch  
35 gekennzeichnet, daß die wasserquellfähigen Hydrogele als Partikel in einer Polymerfasermatrix oder einem offenporigen Polymerschäum eingebettet vorliegen, an einem flächigen Trägermaterial fixiert sind oder als Partikel in aus einem Trägermaterial gebildeten Kammern vorliegen.



8. Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 durch
- 5 - Herstellen der wasserquellfähigen Hydrogele,  
- Beschichten der Hydrogele mit einem sterischen oder elektrostatischen Abstandhalter und  
- Einbringen der Hydrogele in eine Polymerfasermatrix oder einen offenporigen Polymerschäum oder in aus einem Trägermaterial gebildete Kammern oder
- 10 Fixieren an einem flächigen Trägermaterial.
9. Verwendung von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7 zur Herstellung von Hygieneartikeln oder anderen Artikeln, die zur Absorption wässriger Flüssigkeiten dienen.
- 15 10. Hygieneartikel, enthaltend eine wasserabsorbierende Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7 zwischen einem flüssigkeitsdurchlässigen Deckblatt und einem flüssigkeitsundurchlässigen Rückblatt.
- 20 11. Hygieneartikel nach Anspruch 10 in Form von Windeln, Damenbinden und Inkontinenzprodukten.
12. Verfahren zur Verbesserung des Leistungsprofils von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen durch Erhöhung der Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit der wasserabsorbierenden Zusammensetzungen durch
- 25 Einsatz von nicht wasserlöslichen wasserquellfähigen Hydrogelen, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert sind.
13. Verfahren zur Bestimmung von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen mit hoher Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit durch Messung der Absorption unter Druck (AUL) und der Gelstärke für nicht beschichtete Hydrogele und Bestimmung der Zentrifugenretentionskapazität (CRC), Saline Flow Conductivity (SFC) und Free Swell Rate (FSR) der beschichteten Hydrogele für
- 30 eine gegebene wasserabsorbierende Zusammensetzung und Bestimmung der wasserabsorbierenden Zusammensetzung, für die die Hydrogele das in Anspruch 1 oder 2 genannte Eigenschaftsspektrum zeigen.
- 35

14. Verwendung von nicht wasserlöslichen wasserquellfähigen Hydrogelen, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert sind, in Hygieneartikeln oder anderen Artikeln, die zur Absorption wässriger Flüssigkeiten dienen, zur Erhöhung der Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit.

5

10

15

20

25

30

35

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61L15/60 A61L15/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 63295 A (DYLLICK BRENZINGER RAINER ; BASF AG (DE); RIEGEL ULRICH (DE); HERFE) 26 October 2000 (2000-10-26) page 29, line 36 - page 31, line 25	1-14
Y	US 4 381 783 A (ELIAS ROBERT T) 3 May 1983 (1983-05-03) column 3, line 4 - line 21 column 6, line 31 - line 49	1-14
Y	WO 00 62825 A (KIMBERLY CLARK CO) 26 October 2000 (2000-10-26) page 11, line 1-19 figure 16	1-14
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

\*O\* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 2002

Date of mailing of the international search report

14/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leutner, S

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 54 575 A (BASF AG) 31 May 2000 (2000-05-31) page 2, line 48 - line 60 page 6, line 35 - line 45 claims 1,14-16 -----	1-14
A	US 4 734 478 A (IRIE YOSHIO ET AL) 29 March 1988 (1988-03-29) cited in the application column 2, line 1 - line 17; example 9; table 3 -----	1-14

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0063295	A	26-10-2000	DE	19917919 A1	01-02-2001
			DE	19931720 A1	11-01-2001
			BR	0009873 A	23-04-2002
			WO	0063295 A1	26-10-2000
			EP	1175460 A1	30-01-2002
US 4381783	A	03-05-1983	US	4327728 A	04-05-1982
			US	RE32957 E	20-06-1989
WO 0062825	A	26-10-2000	US	6387495 B1	14-05-2002
			AU	4356500 A	02-11-2000
			BR	0009808 A	08-01-2002
			CN	1348388 T	08-05-2002
			EP	1171171 A2	16-01-2002
			TR	200102986 T2	21-03-2002
			WO	0062825 A2	26-10-2000
DE 19854575	A	31-05-2000	DE	19854575 A1	31-05-2000
			WO	0031157 A1	02-06-2000
			EP	1137678 A1	04-10-2001
US 4734478	A	29-03-1988	JP	1017411 B	30-03-1989
			JP	1601163 C	31-01-1991
			JP	61016903 A	24-01-1986
			JP	1916033 C	23-03-1995
			JP	4003411 B	23-01-1992
			JP	61097333 A	15-05-1986
			JP	1916035 C	23-03-1995
			JP	4003412 B	23-01-1992
			JP	61101536 A	20-05-1986
			DE	3523617 A1	23-01-1986
			FR	2566786 A1	03-01-1986
			GB	2162525 A ,B	05-02-1986
			KR	9001551 B1	12-03-1990
			CN	85105605 A ,B	10-04-1986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 A61L15/60 A61L15/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

# B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, BIOSIS

# C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 00 63295 A (DYLLICK BRENZINGER RAINER ; BASF AG (DE); RIEGEL ULRICH (DE); HERFE) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Seite 29, Zeile 36 - Seite 31, Zeile 25 ---	1-14
Y	US 4 381 783 A (ELIAS ROBERT T) 3. Mai 1983 (1983-05-03) Spalte 3, Zeile 4 - Zeile 21 Spalte 6, Zeile 31 - Zeile 49 ---	1-14
Y	WO 00 62825 A (KIMBERLY CLARK CO) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Seite 11, Zeile 1-19 Abbildung 16 --- -/-	1-14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Slohe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juni 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/06/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Leutner, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 54 575 A (BASF AG) 31. Mai 2000 (2000-05-31) Seite 2, Zeile 48 - Zeile 60 Seite 6, Zeile 35 - Zeile 45 Ansprüche 1,14-16 -----	1-14
A	US 4 734 478 A (IRIE YOSHIO ET AL) 29. März 1988 (1988-03-29) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 17; Beispiel 9; Tabelle 3 -----	1-14

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0063295 A	26-10-2000	DE 19917919 A1 DE 19931720 A1 BR 0009873 A WO 0063295 A1 EP 1175460 A1	01-02-2001 11-01-2001 23-04-2002 26-10-2000 30-01-2002
US 4381783 A	03-05-1983	US 4327728 A US RE32957 E	04-05-1982 20-06-1989
WO 0062825 A	26-10-2000	US 6387495 B1 AU 4356500 A BR 0009808 A CN 1348388 T EP 1171171 A2 TR 200102986 T2 WO 0062825 A2	14-05-2002 02-11-2000 08-01-2002 08-05-2002 16-01-2002 21-03-2002 26-10-2000
DE 19854575 A	31-05-2000	DE 19854575 A1 WO 0031157 A1 EP 1137678 A1	31-05-2000 02-06-2000 04-10-2001
US 4734478 A	29-03-1988	JP 1017411 B JP 1601163 C JP 61016903 A JP 1916033 C JP 4003411 B JP 61097333 A JP 1916035 C JP 4003412 B JP 61101536 A DE 3523617 A1 FR 2566786 A1 GB 2162525 A ,B KR 9001551 B1 CN 85105605 A ,B	30-03-1989 31-01-1991 24-01-1986 23-03-1995 23-01-1992 15-05-1986 23-03-1995 23-01-1992 20-05-1986 23-01-1986 03-01-1986 05-02-1986 12-03-1990 10-04-1986